

# PCB Powder를 이용한 다기능 복합체의 제조 및 특성

박병기<sup>†</sup>

호서대학교 산학협력단

(2014. 12. 11. 접수 / 2014. 12. 26 수정 / 2015. 1. 16. 채택)

## Preparation and Characterization of the Multi-functional Complex Utilizing PCB Powder

Byoung Ki Park<sup>†</sup>

Industry Academic Cooperation Foundation, Hoseo University

(Received December 11, 2014 / Revised December 26, 2014 / Accepted January 16, 2015)

**Abstract :** The feasibility of recycling wasted printed circuit board (PCB) is investigated by preparing PCB added flame retardant composites filled with either unsaturated polyester or polyurethane. In order to improve electroconductive properties, copper powder was added into the composites, which results also in improving their antistatic properties. The prepared composite samples showed a binding between the polymer fillers observed by a scanning microscope. The sample group using unsaturated polyester is elastomeric that led to appreciable elongation and elasticity. In case of polyurethane, the tensile strength increased proportionally as increase of the amount of PCB powder. The composite materials can be utilized as antistatic composite materials, since the surface resistivity result showed increase of the electroconductive properties by adding Cu. The flammability of the samples is not satisfactory according to UL-94 vertical test. However, the flame retardant properties were improved by adding PCB power. This study, therefore, showed that it is feasible to fabricate polymer composite materials and improve the material characteristics by adding PCB powder, which can replace existing additives used for the preparation of polymer composite materials and can reduce the environment contamination by recycling the wasted PCB.

**Key Words :** PCB, PCB powder, unsaturated polyester, polyurethane, flame retardant

### 1. 서론

전기·전자 산업의 급속한 발전으로 전자기기의 신제품 출시 기간이 짧아지고 있으며, 기본이 되는 인쇄회로기판(Printed Circuit Board, PCB)의 생산 및 수요가 늘어나고 있다. 이로 인하여 폐기되는 PCB의 양 또한 증가하고 있다. PCB는 에폭시(epoxy), 페놀(phenol), 유리섬유(glass fiber), 구리(copper) 등을 주성분으로 하며 매립 시 분해 되지 않아 토양 오염이 예상 된다. 또한 소각 시 유독성 가스가 발생하는 등 폐기물 처리법 강화로 인한 처리 비용 증가 문제가 발생하여 경제적 부담이 높아지고 있다.

국외 PCB 처리방안으로는 PCB를 열처리하여 금속성분을 산화물로 만들거나, 부유선광법을 이용하여 건

축 구조재 및 저 부가 충전 소재로 활용하는 기술을 개발 하였으나<sup>1-3)</sup>, 2차 오염 및 공해유발로 사용이 제한되고 있다.

본 연구에서는 PCB scrap을 분쇄 하여 미세한 파우더 형태로 만들고 rigid type 열경화성 수지인 불포화폴리에스테르(unsaturated polyester)와 flexible type 열경화성 수지인 폴리우레탄(polyurethane) 수지에 각각 충전하여 대전 방지형 복합성형체를 제조하였으며<sup>4-6)</sup>, 또한 대전 방지 효율을 높이기 위하여 전도성물질로 구리 파우더를 충전 하였다. 제작된 복합성형체의 난연 특성, 기계적 특성 및 대전방지 특성을 분석하여 자원 재활용과 환경 보호를 위한 PCB 재활용 기술을 정전기로 인하여 폭발 및 화재 발생, 전격, 생산 장애등의 위험성이 높은 산업현장 대전방지 및 안전 소재 분야에서 적용 가능성을 확인하고자 한다.

<sup>†</sup> Corresponding Author : Byoung Ki Park Tel : +82-41-540-9781, E-mail : chief@hoseo.edu

Industry Academic Cooperation Foundation, Hoseo University, 20, Hoseo-ro 79, Baebang-eup, Asan-si, Chungcheongnam-do 336-795. Korea

## 2. 실험

### 2.1 Raw materials

본 연구의 실험 재료로 사용된 PCB 파우더는 PCB 기관 파쇄 시 발생하는 분진이 포함되어 입자의 불균일성을 보여 sieve를 이용하여 균일성을 확보하였다. PSA(Particle Size Analysis)를 통해 입도분석을 한 결과 평균입도 25 $\mu$ m를 나타내었다. ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, Optima 2000 DV ICP-OES)를 통한 금속정량 분석<sup>7-10)</sup>을 실시하였으며 결과는 Table 1과 같다. 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 등으로 인하여 전기전도성 향상<sup>11)</sup>에 작용 할 것으로 사료된다.

주요 수지로 unsaturated polyester와 styrene monomer 비율이 각각 60wt%와 40wt%이며 경화제로 MEKPO (Methyl Ethyl Ketone Peroxide)를 wt% 100 : 1의 함량으로 혼합한 rigid type의 unsaturated polyester[애경화학(주), POLYCOAT TP-240]와 2액형의 flexible type polyurethane[유양특수산업(주) UEP-700FA]을 사용하였

Table 1. Metallic elements in PCB powder

Metal	Content
Au	0.0509
Ag	0.0121
Pd	0.01275
Cu	3.937
Ni	0.4232
etc	95.56

Table 2. Formulation of raw materials

Sample No.	[unit : wt%]			
	Unsaturated polyester	Poly urethane	PCB powder	Copper powder
#1	100	-	-	-
#2	80	-	20	-
#3	70	-	30	-
#4	60	-	40	-
#5	70	-	20	10
#6	60	-	30	10
#7	50	-	40	10
#8	-	100	-	-
#9	-	80	20	-
#10	-	70	30	-
#11	-	60	40	-
#12	-	70	20	10
#13	-	60	30	10
#14	-	50	40	10

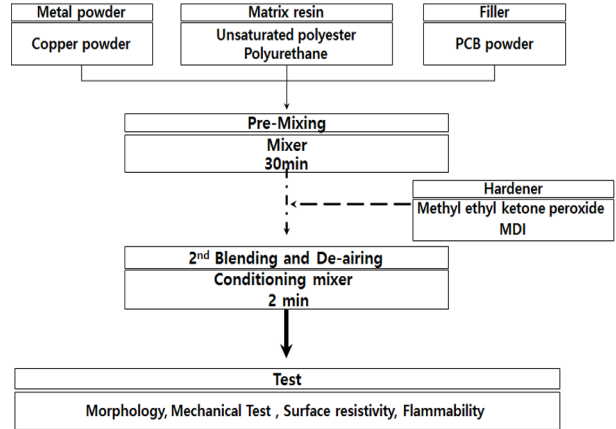


Fig. 1. Process flowchart.

다. 또한 SEM을 이용하여 형상을 확인한 결과 평균입도가 1 $\mu$ m인 구형의 구리 파우더를 대전방지효율을 높이기<sup>11)</sup> 위하여 전도성물질로 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1. 복합성형체 제조

본 연구에서는 unsaturated polyester와 polyurethane 수지에 각각 Table 2와 같은 wt%로 PCB 파우더를 충전 하였으며, 경화제로는 MEKPO(Methyl Ethyl Ketone Peroxide)와 MDI(Methylene Diphenyl Diisocyanate)를 사용하였다. 고속교반기를 이용하여 30 min동안 pre-mixing하였으며, 2nd blending and de-airing은 2 min동안 conditioning mixer를 이용하여 Fig. 1과 같이 샘플을 제작 하였다.

#### 2.2.2. 복합성형체의 특성 평가 방법

##### 1) Morphology

제작된 샘플의 구조적 특성을 평가하기 위해 전계 방출형 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI 430)을 이용하여 액상 수지와 PCB 파우더, 구리 파우더 간의 혼합 및 분산 상태를 측정하였다.

##### 2) Mechanical test

물리적 특성 중 인장강도 특성을 알아보기 위해 ASTM D638 type-I의 국제 규격에 의거 UTM(Universal Testing Machine, H5K-S, Hounsfield Test Equipment Ltd.)을 사용하여 측정하였으며, 시편은 gel casting법으로 제작하였다.

##### 3) Flammability test

난연 특성을 확인하고자 플라스틱 제품 난연성 시험

Table 3. Criterion of UL-94 vertical test

Criteria Conditions	94V-0	94V-1	94V-2
Total flaming combustion for each specimen	≤10s	≤30s	≤30s
Total flaming combustion for all 5 specimens of any set	≤50s	≤250s	≤250s
Flaming and glowing combustion for each specimen after second burner flame application	≤30s	≤60s	≤60s
Cotton ignited by flaming drips from any specimen	No	No	Yes
Glowing or flaming combustion of any specimen to holding clamp	No	No	No

방법 중 UL-94(Underwriter's Laboratory) vertical type으로 시험하였으며, 시편에 불꽃을 10초간 접촉시킨 후 연소불꽃이 꺼지면 다시 10초간 불꽃을 접촉 시키는 시험을 5회 반복 실시하여 판정기준에 적합여부를 평가하였다.

4) Surface resistivity test

샘플의 전기전도 특성을 평가하기 위해 surface resistivity meter(Model-262A, Monroe Electronics, USA)의 2probe 방식으로 ASTM D257에 의거 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Morphology

수지와 PCB 파우더 및 구리 파우더의 분산 상태 및 블랜딩 형상을 관찰하기 위하여 SEM을 활용하였다.

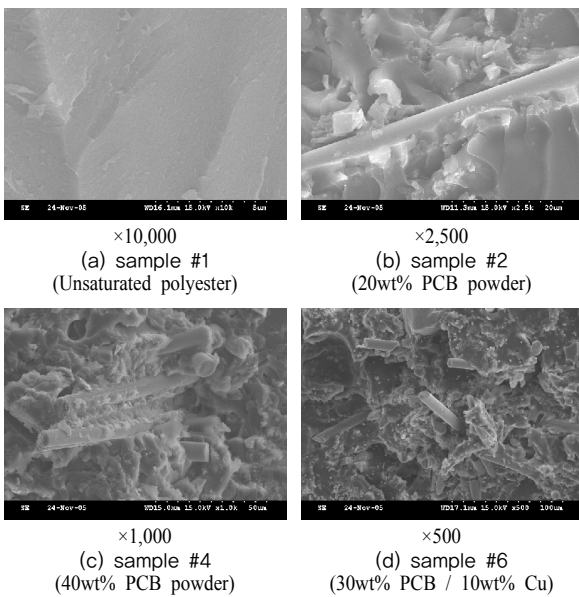


Fig. 2. SEM photos of unsaturated polyester composite.

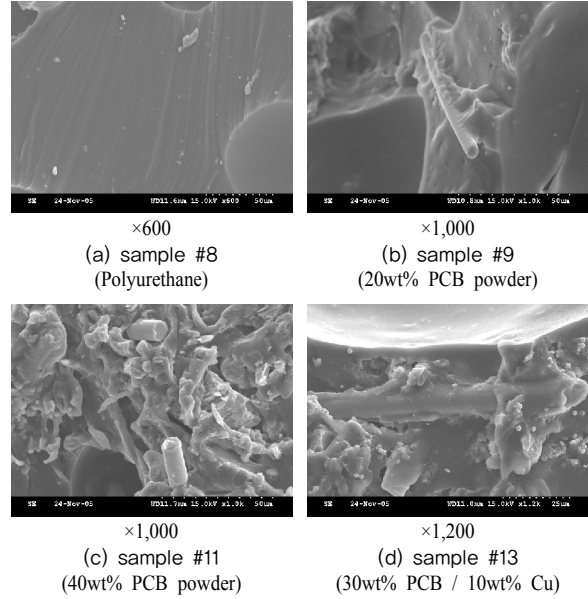


Fig. 3. SEM photos of polyurethane composite.

그 결과 주요 수지와 PCB 파우더 내 함유 물질인 glass fiber와의 계면결합이 관찰되어 상용성이 높은 것으로 판단되며, 이는 기계적 강도에서의 상관관계를 나타낼 것으로 사료 된다<sup>12)-16)</sup>. 또한 구리 파우더 첨가에 따른 각 샘플별 균일한 분산이 관찰되어 전기전도성 향상의 결과를 나타낼 것으로 사료된다.

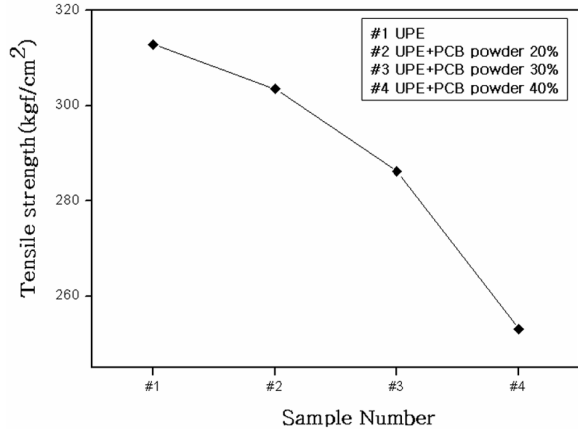
3.2 Tensile strength

Mechanical test중 인장강도측정을 위하여 gel casting 방법으로 dog bone 형상의 시편을 제작하였다.

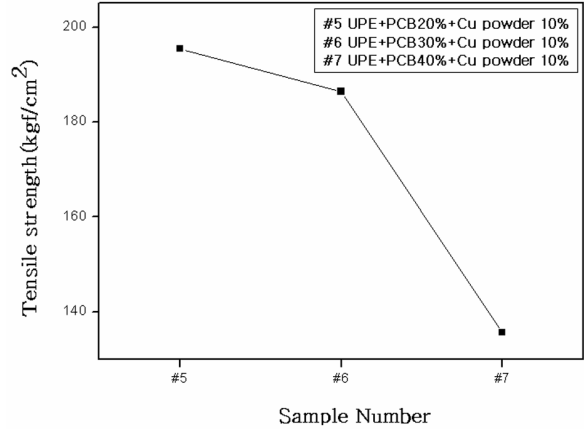
Unsaturated polyester 시편의 경우 PCB 파우더 및 구리 파우더 함량 증가에 따라 인장강도가 감소하였으며, Polyurethane 시편은 PCB 파우더 함량 증가에 인장강도 향상을 나타내었다. PCB 파우더 증가에 따라 glass fiber의 함량 증가 및 인장에 요구되는 응력 향상에 기인한 것으로 사료된다. 또한 구리 파우더 첨가 시편은

Table 4. Results of tensile strength test

Unsaturated polyester		Polyurethane	
Sample No.	Tensile strength	Sample No.	Tensile strength
#1	312.9	#8	2.4
#2	303.6	#9	2.9
#3	286.2	#10	5.1
#4	253.1	#11	5.9
#5	195.4	#12	5.2
#6	186.4	#13	2.8
#7	135.7	#14	1.4

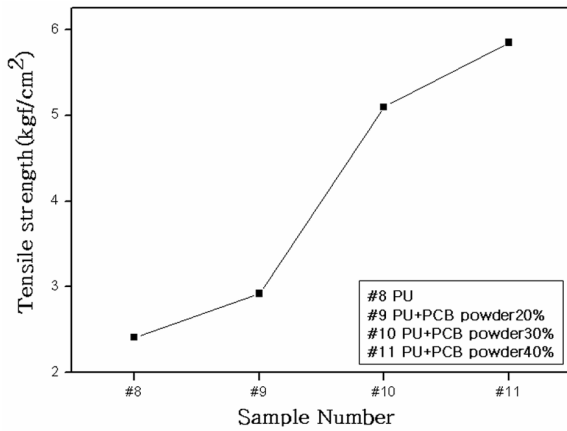


(a) Comparison of tensile strength as the concentration of PCB powder (Unsaturated polyester)

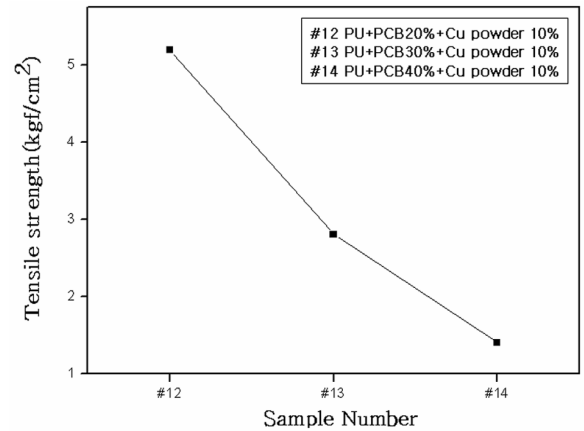


(b) Comparison of tensile strength as the concentration of Cu powder (Unsaturated polyester filled PCB powder)

Fig. 4. Tensile strength of unsaturated polyester.



(a) Comparison of tensile strength as the concentration of PCB powder (Polyurethane)



(b) Comparison of tensile strength as the concentration of Cu powder (Polyurethane filled PCB powder)

Fig. 5. Tensile strength of polyurethane.

PCB 파우더를 20wt%첨가 시편이 40wt% 첨가한 시편 보다 우수한 인장강도 결과를 나타내었다.

이 결과를 통해 수지별 PCB 파우더 함량 증가에 따라 인장강도의 변화가 각각 다르게 나타났으며, 그 원인으로 PCB 파우더가 타 첨가물에 비해 순도의 불균 일성으로 인한 현상으로 사료된다.

### 3.3 Flammability test

Unsaturated polyester와 polyurethane 시편 모두 PCB 파우더 함량 증가에 따라 난연성이 향상되었으나, Unsaturated polyester 시편은 UL-94 등급을 만족할 수 없는 결과를 나타내었으며, Polyurethane 시편의 경우 PCB 파우더 함량이 30 wt%이상 첨가 시 UL-94등급을 만족하는 난연성을 나타내었다. 또한 구리 파우더가 첨가된 시편의 경우 오히려 난연 등급이 감소하였으며,

그 원인으로 구리 파우더가 수지에 열전달 효과<sup>17)</sup>를 나타내 난연성이 감소하는 것으로 사료된다.

Table 5. Results of unsaturated polyester UL-94 vertical test

Unsaturated polyester				
Sample No.	Individual flaming time	Glowing combustion time	Flame drippings	Level
#1	6 ' 37 "	-	None	-
#2	3 ' 53 "	39 "	None	-
#3	3 ' 10 "	57 "	None	-
#4	2 ' 33 "	1 ' 45 "	None	-
#5	1 ' 41 "	2 ' 52 "	None	-
#6	2 ' 16 "	3 ' 44 "	None	-
#7	2 ' 56 "	4 ' 10 "	None	-

Table 6. Results of polyurethane UL-94 vertical test

Polyurethane				
Sample No.	Individual flaming time	Glowing combustion time	Flame drippings	Level
#8	1 "	4 "	None	V-0
#9	55 "	26 "	None	-
#10	28 "	18 "	None	V-1
#11	10 "	12 "	None	V-0
#12	36 "	16 "	None	-
#13	59 "	39 "	None	-
#14	1 ' 18 "	52 "	None	-

Table 7. Result of surface resistivity test

[unit : Ω/cm]

Unsaturated polyester		Polyurethane	
Sample No.	Conductivity resistance	Sample No.	Conductivity resistance
#1	-	#8	-
#2	$7.29 \times 10^{12}$	#9	$6.78 \times 10^{12}$
#3	$5.92 \times 10^{12}$	#10	$5.62 \times 10^{12}$
#4	$3.54 \times 10^{12}$	#11	$5.21 \times 10^{12}$
#5	$6.28 \times 10^{11}$	#12	$8.64 \times 10^{10}$
#6	$5.32 \times 10^{11}$	#13	$7.95 \times 10^{10}$
#7	$4.58 \times 10^{11}$	#14	$6.37 \times 10^{10}$

### 3.4 Surface resistivity test

2probe type surface resistivity meter를 이용하여 측정 한 결과는 Table 7과 같다. PCB 파우더 함량 증가에 따라 전기전도성이 소폭으로 향상됨을 확인 하였다. 이는 PCB 파우더 내 Au, Ag, Cu등의 금속물질의 함량 증가에 기인한 것으로 사료된다.

구리 파우더가 첨가된 시편은 anti-static영역인  $10^4 \sim 10^{10}$ 을 만족하는 결과이며<sup>11)</sup>, 따라서 시편을 활용한 대전방지 기능성 제품으로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

## 4. 결론 및 고찰

Unsaturated polyester와 polyurethane을 주요 수지로 선정하고, PCB 파우더를 대전 방지 및 난연 첨가제로, 구리 파우더를 대전방지 특성 향상을 위한 첨가제로 선정하여 복합성형체를 제조하여 형상관찰, 인장강도 측정, 난연성평가, 표면저항측정 결과는 다음과 같다.

1) SEM을 이용한 형상관찰에서는 주요 수지와 PCB

파우더의 계면결합이 관찰되어 상용성이 우수한 것으로 판단되며, 구리 파우더의 균일한 분산으로 전기전도성 향상의 결과를 나타낼 것으로 사료된다.

2) 인장강도 측정 결과 unsaturated polyester 시편의 경우 PCB 파우더 및 구리 파우더 함량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하였다. Polyurethane 시편은 PCB 파우더 함량 증가에 따라 인장강도 향상을 나타내었지만, 구리 파우더 첨가에 따라 인장강도의 감소를 보였으며, 또한 PCB 파우더를 소량 첨가한 시편이 인장강도 면에서 우수한 특성을 나타내었다.

3) 난연성평가 결과 등급에 다소 부족함은 있으나 PCB 파우더 함량 증가에 따라 난연 효과가 증가됨이 확인 되었다. 구리 파우더가 첨가된 시편의 경우 난연 효과가 감소하였으며, 이는 금속 소재로 인해 주수에 열전달 효과를 나타내 난연성이 감소하는 것으로 사료된다.

4) 표면저항측정 결과 PCB 파우더 함량 증가에 따라 Au, Ag, Cu에 의해 전기전도성이 소폭 향상되었으며, 구리 파우더 첨가에 따라 anti-static 영역을 만족하여 대전방지기능 복합성형체로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

이와 같은 결과를 바탕으로 물성향상을 위한 타 첨가제를 대체하고, 환경오염측면 및 자원 재활용 차원으로 PCB 파우더를 첨가한 복합 기능성 성형체 제작으로 정전기로 인한 폭발 및 화재 발생의 위험성이 높은 산업분야에 응용 가능한 대전방지 소재 및 안전 소재의 개발이 가능할 것으로 사료된다.

**감사의 글:** 이 논문은 2010년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임(2010-0101).

## References

- 1) E. Jackson, "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", Ellis Horwood Series in Industrial Metals, pp. 204, 1986.
- 2) V. A. Ettel and B. V. Tilak, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry, vol. 2, Plenum Press", pp. 328, 1981.
- 3) C. L. Mantell, "Electrochemical Engineering(4th, ed)", McGraw-Hill, pp. 198, 1960.
- 4) S.V. Muzumdar and L. J. Lee, "Polycarbonate-Polystyrene Block Copolymers and Their Application as Compatibilizing Agents in Polymer Blends", Polym. Eng. and Sci., Vol. 31, pp. 1547, 1991.
- 5) N. Dharmarajan, "Fracture toughness of Particle Filled Fiber Reinforced Polyester Composites", J. Appl. Polym.

- Sci., Vol. 42, pp. 601, 1991.
- 6) C. D. Han and D. Lee, "Analysis of the Curing Behavior of Unsaturated Polyester Resins using the Approach of Free Radical Polymerization", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 33, pp. 2859, 1987.
  - 7) J. E. Hoffmann, "Recovering Precious Metals from Electronic Scrap", JOM, Vol. 44, pp. 43-48, 1992.
  - 8) Y. L. Elaine, "The Recovery of Metals from Electronic Scrap", JOM, Vol. 43, pp. 53-61, 1991.
  - 9) G. Edson, "The Recovery of Metals from Electronic Scrap", Recovering and Refining of Precious Metals, Skytop, PA, Paper 10, 1980.
  - 10) S. Koyanaka and S. Endoh, "The Recycling of Printed Wiring Board Scraps Using a shape Sorting Technique", Vol. 32, No. 6, pp. 385-391, 1995.
  - 11) R. P. Kusy and D. T. Tunner, "Electrical Conductivity of a Polyurethane Elastomer Containing Segregated Particles of Nickel", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 17, pp. 1631, 1973.
  - 12) P. K. Mallick, "Fiber-reinforced Composites", Marcel Dekker, pp. 22-24, 1988.
  - 13) J. W. Cho and D. R. Paul, "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding", Polymer, Vol. 42, pp. 1083, 2001.
  - 14) J. S. Jang, "The Adhesion Promotion of Glass Fiber Reinforced Composite Using Methacrylate Functional Silanes", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 1, pp. 133, 1990.
  - 15) S. J. Park, J. S. Jun, and J. R. Lee, "Enhancement of Interfacial Adhesion of Glass Fibers-reinforced Unsaturated Polyester Matrix Composites : Effect of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxy Silane Treatment Containing  $\gamma$ -aminopropyltriethoxy Silane", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 12, pp. 143, 2001.
  - 16) K. Na, H. S. Park and H. Y. Won, "SALS Study on Transcrystallization and Fiber Orientation in Glass Fiber/Polypropylene Composites", Macromol. Res., Vol. 14, pp. 499, 2006.
  - 17) I. H. Tavman and M. T. Coban, "Thermal Conductivity of Particle Filled Polyethylene Composite Materials", Compos. Sci. Technol., Vol. 63, pp. 113, 2003.